

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 774 998

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national :

98 02123

⑬ Int Cl⁸ : C 09 K 9/00, G 02 B 1/00, G 02 C 7/00, G 11 B 7/24

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 19.02.98.

⑯ Priorité :

⑰ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.08.99 Bulletin 99/33.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑲ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑴ Demandeur(s) : *ECOLE POLYTECHNIQUE Etablissement public à caractère administratif — FR.*

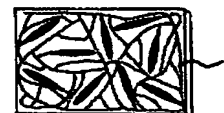
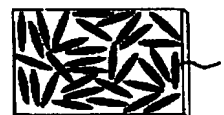
⑵ Inventeur(s) : BITEAU JOHN, CHAPUT FREDERIC,
BOILLOT JEAN PIERRE, PERETTI JACQUES, SAFAROV VIATCHESLAV, LEVY YVES, DARRACQ
BRUNO, TSIVGOULIS GERASIMOS et LEHN JEAN
MARIE.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire(s) :

⑸ MATERIAU PHOTOCHROMIQUE A VARIATION STABLE D'INDICE DE REFRACTION ET/OU DE
BIREFRINGENCE.

⑹ L'invention a pour objet un matériau photochromique dans lequel on peut induire par la lumière une variation stable, c'est-à-dire rémanente en l'absence d'éclairement dans les bandes d'absorption dudit matériau photochromique, d'indice de réfraction et/ ou de biréfringence dans la zone spectrale de transparence. Le matériau est constitué soit uniquement de molécules photochromiques (1), soit d'une matrice solide et de molécules photochromiques anisotropes liées au moins partiellement au solide par une (2) ou plusieurs liaisons covalentes (3).



FR 2 774 998 - A1



BEST AVAILABLE COPY

5 **MATERIAU PHOTOCHROMIQUE A VARIATION STABLE**
 D'INDICE DE RÉFRACTION ET/OU DE BIRÉFRINGENCE

10 L'invention concerne des matériaux présentant des variations d'indice de réfraction
et/ou de biréfringence liées à des propriétés photochromiques. Rappelons seulement que le
photochromisme organique est la transition entre deux isomères A et B montrant une
différence marquée dans leur spectre d'absorption ou d'émission, induite par un champ
15 électromagnétique. En général, la forme incolore A est photocolorée par absorption d'un
photon UV. La décoloration de la molécule B, c'est-à-dire la réaction de retour vers A, se
fait par absorption d'un photon dans le visible. Ce processus photochimique est le plus
souvent en compétition avec la décoloration thermique correspondant au retour vers la
forme A thermodynamiquement plus stable. Cependant, certaines molécules
photochromiques, par exemple dans la famille des dithiényléthènes ou des fulgides,
20 présentent un photochromisme thermiquement irréversible.

 La transformation photochimiquement réversible des systèmes photochromiques
s'accompagne généralement d'une variation de polarisabilité. Ces molécules
photochromiques ont donc la capacité de changer l'indice de réfraction du milieu dans
lequel elles se trouvent et ceci suffisamment loin de leur bande d'absorption. Par exemple,
25 Le comportement photochimique de plusieurs molécules de la famille des 1,2
dithiényléthènes, dispersées dans des films transparents de polyméthylméthacrylate
(PMMA) a été étudié par Yoshida et al. (Journal of Photochemistry and Photobiology A :
Chemistry (1996) 265-70). Des modifications réversibles d'indice de réfraction (jusqu'à
10⁻³) ont été observées dans l'infra-rouge.

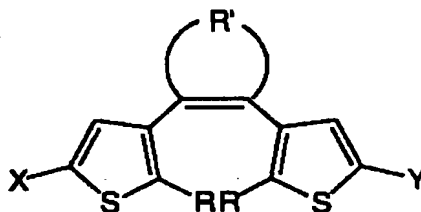
30 Les matériaux photochromiques organiques peuvent se présenter sous forme de
couches moléculaires obtenues soit par évaporation sous vide de molécules "actives" ou
soit par dispersion de molécules dans une matrice polymère et dépôt par centrifugation.

 L'invention a pour but l'obtention de matériaux photochromiques qui présentent des
variations importantes d'indice de réfraction et/ou de biréfringence, tout en ayant une haute
35 durabilité, et qui soient de préférence faciles de mise en oeuvre.

 L'invention a pour objet un matériau schématisé sur la figure 1, constitué
uniquement de molécules photochromiques (1) ou bien qui comporte une matrice
organique, ou minérale, ou organo-minérale et des molécules photochromiques liées au

moins partiellement au solide par une (2) ou plusieurs liaisons covalentes (3). Le matériau présente alors un photochromisme, avec une transformation photochimiquement réversible et thermiquement irréversible, auquel est associée une variation importante d'indice de réfraction hors des bandes d'absorption du matériau, de préférence supérieure à 10^{-3} .

- 5 La présente invention concerne des molécules photochromiques à transformation thermiquement irréversible, notamment des fulgides et/ou de préférence des molécules de type 1,2-dithiényléthène portant divers substituants X, Y, R, R', de formule générale :



- 10 où X, Y peuvent être des fonctions réactives (typiquement -OH, -COCl, -CHCH₂,...) permettant éventuellement le greffage covalent à une matrice solide;

R sont des groupes hydrocarbonés pouvant contenir des hétéroatomes, typiquement R = CH₃, C₆H₁₃;

R' est un groupe cyclique ou non, typiquement R' = (-CF₂CF₂CF₂-).

L'intérêt majeur de l'invention réside :

- 15 - d'une part dans le choix des molécules photochromiques : en la choisissant avec des fonctions réactives, on peut contrôler la nature de la liaison entre les molécules et une matrice solide, en la choisissant avec une transformation photochimiquement réversible et thermiquement irréversible, on peut obtenir des variations d'indice très stables hors des bandes d'absorption; en la choisissant avec un fort dichroïsme linéaire d'absorption
20 (anisotropie élevée), on peut induire en lumière polarisée des variations de biréfringence stables

- d'autre part dans le choix de la liaison molécule-matrice lorsque l'on utilise une matrice solide : en la choisissant covalente on peut augmenter la concentration de molécules en supprimant les problèmes de séparation de phase observés dans le cas de molécules
25 simplement dispersées dans un polymère et donc exalter les modifications d'indice de réfraction. En outre, ces interactions fortes immobilisent les molécules dans la matrice ce qui permet de stabiliser une biréfringence induite par la lumière polarisée.

- De préférence, la matrice selon l'invention est obtenue par polymérisation organique ou minérale (sol-gel). Un aspect très avantageux de la polymérisation est qu'elle permet
30 d'élaborer des matrices sous des formes très variées, matériau massif, couche, voire des fibres. On peut donc notamment obtenir le matériau photochrome selon l'invention sous forme d'une couche dont on peut maîtriser les caractéristiques, notamment d'épaisseur. Le matériau photochromique peut donc être sous forme d'une couche mince, présentant de

préférence une épaisseur comprise entre 10 nm à 50 μ m. Un second avantage, dans le cadre de l'invention, est que l'on peut fonctionnaliser les précurseurs monomères par différents groupements composés organiques.

Selon l'invention, une partie au moins des composés actifs photochromiques sont greffés sur la matrice. Dans le cadre de l'invention, le greffage peut prendre deux formes : la première consiste à faire la matrice puis à la fonctionnaliser en lui greffant les molécules photochromiques sur des sites actifs appropriés, notamment situés au moins en surface de la matrice. La seconde consiste à fabriquer la matrice à partir de précurseurs moléculaires porteurs des composés actifs photochromiques, ayant un ou plusieurs liens chimique avec ceux-ci. On effectue ce greffage par une polymérisation d'au moins un précurseur que l'on a préalablement fonctionnalisé par ces composés actifs, directement ou par l'intermédiaire d'un groupement ou composé de type organique qui est "passif" vis-à-vis de la propriété de photochromisme mais qui facilite la liaison entre le précurseur et le composé actif. On peut ainsi obtenir, de façon préférentielle, un matériau sous forme d'un réseau organique, minéral ou hybride, modifié par des greffons organiques. Ce greffage au sens de l'invention est très avantageux pour différentes raisons: d'une part, il permet d'augmenter au maximum le taux de composés actifs dans la matrice, en n'utilisant que des précurseurs fonctionnalisés. On peut aussi, pour d'autres raisons, combiner à des précurseurs fonctionnalisés des précurseurs non fonctionnalisés, ou tout au moins "passifs" vis-à-vis du photochromisme. D'autre part, le greffage permet de réduire la mobilité des composants actifs, donc de stabiliser une anisotropie.

Le greffage de molécules est bien connu dans le cas des polymères organiques: la molécule est soit un groupe pendant (liaison covalente unique), soit un groupe incorporé à la chaîne polymérique (deux liaisons covalentes). De nombreux polymères organiques sont utilisables pour le matériau de l'invention tels que le poly(méthylméthacrylate), le poly(éthylméthacrylate), le polystyrène, les polyamides, les polycarbonates, les polyesters, les polyimides,...

Lorsque la matrice est obtenue par polymérisation du type sol-gel, celle-ci est effectuée notamment à partir d'au moins un précurseur organo-minéral du type organo-silicié ou organométallique tel qu'un alkoxyde. En fait, le procédé sol-gel repose sur des réactions de polymérisation inorganique en phase liquide, qui se déroulent usuellement en trois étapes: un précurseur ou un mélange de précurseurs est hydrolysé; la polycondensation de ces espèces hydrolysées, généralement à température ambiante, conduit à la formation d'un solide relativement poreux et amorphe. Un traitement thermique à basse température permet alors de densifier le matériau. Les précurseurs qui intéressent le plus l'invention sont des alkoxydes de silicium du type $\text{Si}(\text{OR})_n$ (avec R des radicaux organiques), fonctionnalisables par différents groupements organiques (R') actifs ou passifs pour le photochromisme, pour obtenir par exemple des formules du type

R'Si(OR)₃. Le matériau selon l'invention peut être alors considéré comme étant constitué, par exemple, par un réseau minéral ou hybride du type squelette silicié, c'est-à-dire un réseau polymère pouvant combiner des liaisons covalentes de type Si-O-Si et des liaisons Si-C. On peut aussi envisager : - la présence partielle de réseaux minéraux du type oxyde métallique tel que des réseaux à base d'oxyde de titane, de zirconium ou de niobium obtenus par hydrolyse de précurseurs du type M(OR)_n, avec OR un groupe alkoxy et M un métal du type Ti, Zr, Nb ; - la présence partielle de réseaux hybrides passifs obtenus par hydrolyse de précurseurs du type R'-Si(OR)₃ ou R'R''-Si(OR)₂ avec R' et R'' des groupements organiques du type alkoxy O-R, méthyl, phényl, vinyl.

10 La matrice peut être aussi obtenue par copolymérisation d'au moins un précurseur organo-minéral de type organo-silicié et d'au moins un monomère de type organique portant un composé actif photochromique. Le monomère organique peut être par exemple du type ester saturé ou insaturé tel que C(CH₂)(CH₃)(COOE), E symbolisant le composé actif. La matrice est obtenue à partir d'un copolymère organo-minéral que l'on vient
15 réticuler par le procédé sol-gel.

Selon une variante de l'invention, le matériau est constitué uniquement de couches moléculaires obtenues soit par évaporation sous vide, soit par centrifugation d'une solution de molécules.

20 Les applications potentielles des photochromes organiques sont importantes et variées, en particulier dans les domaines des matériaux à transmission optique variable ("verres organiques" photochromiques) des composants pour l'optique guidée et du stockage optique de l'information.

25 Le principe des systèmes "tout optique" proposés pour l'enregistrement et la lecture d'information repose en général sur des variations d'absorbance ou de pouvoir rotatoire dans le visible (voir Tsujioka et al. US patent 5316900 - 1994). L'inconvénient de ces systèmes est que la lecture d'information s'accompagne par principe de son effacement.

Un petit nombre de travaux concerne des systèmes où la lecture est effectuée dans le domaine de transparence infra-rouge.

30 - Un premier exemple (Toriumi et al Optics Letters 22,8, 1997, 555) consiste à détecter dans l'IR une faible différence d'indice de réfraction entre deux isomères photochromiques de type spiropyrane. Cependant la réversibilité thermique entre les deux isomères limite le temps de stockage des informations à quelques heures.

35 - Une autre voie proposée dans le cas des azobenzènes par Rochon et al. (Chemistry of Materials 1993, 5, pp. 403-411) est d'induire une anisotropie optique par photoisomérisation "trans - cis - trans". L'absorption de lumière polarisée dans la bande d'absorption de la forme transoïde induit l'isomérisation "trans - cis" avec une probabilité proportionnelle à cos²Θ, où Θ est l'angle entre le moment dipolaire de la molécule transoïde et la direction de polarisation de la lumière de pompe. La forme "cis" est

thermodynamiquement instable à température ambiante, elle s'isomérise en "trans" avec modification de son orientation. Le cycle de photoisomérisation se poursuit jusqu'à saturation de l'anisotropie où les moments dipolaires des molécules sont perpendiculaires à la polarisation de la lumière de pompe. En conséquence, le matériau devient dichroïque dans la bande d'absorption et biréfringent hors de cette bande. La lecture est alors effectuée dans la bande de transparence infra-rouge par mesure de la biréfringence photo-induite. L'inconvénient majeur de ce système est que lorsque le faisceau pompe est coupé, le matériau revient généralement à l'état isotrope avec une cinétique de relaxation qui dépend de la mobilité des molécules dans la matrice solide.

- 10 - L'utilisation d'un matériau photochromique décrit dans l'invention, présentant une variation d'indice de réfraction importante en dehors des bandes d'absorption (préférentiellement dans l'infra-rouge et éventuellement dans le visible), photochimiquement réversible et thermiquement irréversible permet de proposer une écriture d'information stable dans le temps (sous réserve de protéger le matériau de la
- 15 lumière visible) et une voie de lecture en dehors de la bande d'absorption, donc non perturbatrice pour les informations préalablement inscrites. En outre, chaque molécule photochromique présente individuellement une forte anisotropie et, en conséquence une valeur élevée du dichroïsme linéaire d'absorption. Le matériau de l'invention est initialement optiquement isotrope du fait de l'orientation aléatoire des molécules.
- 20 Cependant, la décoloration par une lumière polarisée linéairement brise l'isotropie : les molécules "orientées" le long de l'axe de polarisation de la lumière sont préférentiellement décolorées. En conséquence, le matériau lui-même devient dichroïque dans la bande d'absorption et biréfringent hors de cette bande. Le procédé d'écriture - lecture est alors le suivant :

- 25 • initialisation du médium par photo-coloration UV,
• écriture d'informations par décoloration sélective en lumière polarisée linéairement dans la bande d'absorption dans le visible,
• lecture dans la bande de transparence, de préférence infra-rouge, par mesure de la variation de polarisation résultant de la biréfringence photo-induite,
- 30 • effacement par photo-coloration UV.

- Une autre utilisation du matériau de l'invention concerne les guides planaires. Le guide planaire constitue l'élément de base de l'optique "intégrée". Cet élément est constitué par un substrat sur lequel est fabriqué le guide qui permet de relier entre eux les différents composants actifs tels que les sources, modulateurs-démodulateurs. Au niveau des
- 35 composants passifs, il existe, outre les guides linéaires optiques, toutes sortes de motifs tels que des coupleurs assurant la communication ou la distribution d'informations entre plusieurs canaux, et des composants plus complexes tels que des interféromètres du type Mickelson et Mach Zehnder.

Les propriétés photochromiques du matériau de l'invention, déposé en film sont utilisables pour inscrire dans la couche des guides limités dans les deux dimensions. L'irradiation par un faisceau pompe est effectuée à travers un masque. La transformation photochimique se produit dans les zones exposées tandis que dans les zones non irradiées, les molécules restent dans leur forme initiale. On obtient une alternance de zones dont les indices de réfraction sont très différents. Un réseau de diffraction peut être également inscrit, en projetant sur le film une figure d'interférences produite par le mélange de deux faisceaux lumineux cohérents, ayant les mêmes états de polarisation linéaire. Des réseaux de polarisations croisées peuvent également être inscrits par la même technique à l'intérieur du film. Il est donc possible de façonner des guides confinés, des réseaux de phase et de polarisation, des coupleurs, des miroirs de Bragg et toute sorte de motifs en éclairant la couche à travers les masques correspondants.

La couche active peut trouver son utilisation dans des dispositifs en optique ophtalmiques, en particulier dans des réseaux diffractifs.

Une autre application consiste à utiliser le matériau de l'invention pour l'obtention de lentilles ophtalmiques photochromiques. Le dit matériau peut, en particulier, être déposé à la surface de la lentille sous forme de couche ou incorporé dans la masse de la lentille.

Finalement, une application du matériau de l'invention concerne la réalisation d'articles d'optique comportant un gradient d'indice de réfraction utilitaire inscrit dans le dit matériau. Par gradient d'indice de réfraction utilitaire, l'on entend un gradient d'indice remplissant une fonction d'optique utilisable dans l'application recherchée. En particulier, le gradient peut avoir pour but d'impartir une puissance optique supplémentaire à une lentille ophtalmique (que cette puissance soit positive ou négative).

Le gradient peut encore avoir pour objet de corriger des aberrations optiques dans un verre de lunette. Une autre application ophtalmique consiste à réaliser des lentilles ophtalmiques à puissance progressive, en particulier des lentilles de contact.

D'autres détails et caractéristiques avantageux ressortent ci-après de modes de réalisation non limitatifs, en référence aux figures annexées qui représentent :

Figure 1 : Schéma du matériau de l'invention constitué soit uniquement de molécules photochromiques (1), soit d'une matrice solide polymérique avec des molécules photochromiques greffées comme groupe pendant (2), ou incorporées à la chaîne polymérique (3).

Figure 2 : Les formules chimiques de molécules actives photochromiques typiques

Figure 3 : les formules chimiques de précurseurs sol-gel et de monomères de polymérisation organiques non fonctionnalisés par des molécules photochromiques

Figure 4 : Les formules chimiques de précurseurs sol-gel et de monomères de polymérisation organiques fonctionnalisés par des molécules photochromiques

Figure 5 : Un schéma de synthèse d'un précurseur sol-gel fonctionnalisé par un

photochrome

Figure 6 : Un graphe montrant par spectroscopie UV-visible le comportement photochromique d'une couche selon l'invention obtenue à partir du précurseur fonctionnalisé de la figure 5

- 5 **Figure 7 :** Un schéma illustrant des expériences de photodécoloration, en lumière visible polarisée linéairement, d'une couche photochromique selon l'invention, obtenue à partir du précurseur fonctionnalisé de la figure 5.

- Figure 8 :** Une série de trois graphes montrant la caractérisation de la cinétique de décoloration en lumière polarisée avec l'évolution de la transmission (1), du dichroïsme d'absorption (2) et de la biréfringence (3) en fonction du temps d'exposition.

- 10 **Figure 9 :** Différentes photographies montrant la réalisation sur une couche selon l'invention, obtenue à partir du précurseur fonctionnalisé de la figure 5, de dispositifs réversibles "tout-optique" tels que des réseaux de diffraction (1), des coupleurs (2 et 3) ou un interféromètre de Mach-Zehnder.

- 15 La fabrication du matériau de l'invention et son utilisation va être décrite selon les étapes suivantes :

A - sélection des molécules photochromiques

B - sélection des précurseurs organo-siliciés et des monomères de polymérisation organique non fonctionnalisés par des molécules photochromiques

- 20 C - greffage des composés actifs photochromiques sur les précurseurs organo-siliciés et / ou sur les monomères de polymérisation organique

D - sélection du mode de formation d'une couche active

E - fonctionnement de la couche active comme médium d'enregistrement

- 25 F - dispositifs réversibles "tout-optique" tels que des réseaux de diffraction ou des guides d'onde.

- L'étape A de sélection des molécules photochromiques conditionne les propriétés photochromiques du matériau. Des formules chimiques de molécules typiques sont indiquées figure 2. Elles portent des fonctions réactives et appartiennent à la famille des 1,2-dithiényléthènes et des fulgides, molécules dont la transformation photochimique est thermiquement irréversible.

- 30 L'étape B de sélection des précurseurs organo-siliciés et des monomères de polymérisation organique conditionne la nature et la propriété de la matrice solide obtenue par polymérisation. On utilisera de préférence des précurseurs de matrices rigides, comme les matrice sol-gel et les polymères à haute température vitreuse, qui permettent de réduire les mouvements moléculaires. Les formules chimiques sont indiquées figure 3. Les précurseurs sol-gel sont par exemple le méthyltriéthoxysilane, désigné sous l'abréviation MTEOS, le triéthoxysilane, désigné sous l'abréviation HTEOS, le 3-aminopropyl-triéthoxysilane, désigné sous l'abréviation APTEOS, le 3-isocyanatopropyl-triéthoxysilane,

désigné sous l'abréviation ICPTEOS. Les monomères de polymérisation organique sont par exemple le chlorure de méthacryloyle, désigné sous l'abréviation CMA, le 4-chlorométhylstyrène, désigné sous l'abréviation CMS.

L'étape C consiste à attacher par liaison covalente une molécule photochromique sélectionnée à l'étape A sur au moins un des précurseurs sélectionnés à l'étape B pour obtenir un précurseur fonctionnalisé pour la polymérisation. Les précurseurs fonctionnalisés sont représentés figure 4 : HTEOS est fonctionnalisable par le fulgide, l'ICPTEOS et le CMA par le dithiényléthène 1, l'APTEOS ou le CMS par le dithiényléthène 2.

10 ⇒ l'ICPTEOS fonctionnalisé avec le dithiényléthène 1, désigné à la figure 2, est synthétisé conformément au schéma de la figure 5, dans les conditions suivantes :

105,3 mg (0,19 mmol) de dithiényléthène 1 (1,2Bis-[5'-(4"-hydroxyphényl)-2'-méthylthien-3'-yl]perfluorocyclopentène), 53,7 µl (0,38 mmol) de triéthylamine et 146 µl (0,57 mmol) de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (ICPTEOS) sont dissous dans 3,5 ml de tétrahydrofurane anhydre. Cette solution est agitée sous atmosphère d'azote, à 72°C pendant, 7 heures. La solution est refroidie jusqu'à température ambiante puis le tétrahydrofurane et la triéthylamine sont évaporés à l'évaporateur rotatif. Le mélange ainsi obtenu est purifié par recristallisation dans l'hexane. On obtient ainsi 161,6 mg (0,15 mmol, rendement : 81 %) de précurseur fonctionnalisé, désigné figure 5 sous l'abréviation DTE1Si et portant deux groupements triéthoxysilanes, sous forme d'une poudre bleu pâle.

DTE1Si est caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^1H) et du carbone (^{13}C), absorption UV/visible et spectrométrie infra-rouge (IR).

R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3) : $\delta=0,69$ (m, 4H : $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1,25 (t, 18H : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$), 1,72 (m, 4H : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1,94 (s, 6H : méthylthiényl), 3,28 (m, 4H : $\text{NH}-\text{CH}_2-$), 3,84 (q, 12H : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$), 5,32 et 4,88 (t, 2H : $\text{NH}-\text{CH}_2-$ et *conformère*), 7,14 (d, 4H : phényl), 7,21 (s, 2H : thiényl), 7,51 (d, 4H : phényl). R.M.N. ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) : $\delta=8,2$ ($-\text{CH}_2-\text{Si}$), 15,2 (méthylthiényl), 19,0 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$), 23,7 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 44,2 ($\text{NH}-\text{CH}_2-$), 59,3 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$).

Absorption UV/Visible λ ($\epsilon/10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) : DTE1Si incolore, 290 nm (3,5). DTE1Si coloré, 315 nm (2,6), 381 nm (1,1), 587 nm (1,6). ϵ est le coefficient d'extinction molaire. I.R. (CCl_4) : 1752 cm^{-1} (carbamate).

L'étape D consiste à réaliser le matériau, de préférence sous forme de couche mince.

⇒ La première matrice est obtenue par polymérisation sol-gel du précurseur fonctionnalisé avec un dithiényléthène, désigné à la figure 4a, dans les conditions suivantes: 81,8 mg (0,078 mmol) de DTE1Si sont dissous dans 1 ml de tétrahydrofurane. 0,156 ml (0,78 mmol) de méthyltriéthoxysilane (MTEOS) sont ajoutés à la solution avant l'addition de 59 µl d'eau acide à pH=1. Après une heure d'agitation, 59 µl de pyridine sont ajoutés pour neutraliser le milieu et initier la condensation des silanols en

siloxanes. Le sol ainsi préparé est filtré avec un filtre de porosité 0,45 μm .

Le sol est ensuite déposé sur un substrat puis étalé par centrifugation (technique de la tournette ou spin coating). Le film obtenu est condensé par chauffage à 70°C pendant 15 heures. Le substrat peut être une lame de verre, une lame de verre métallisée, une lame de silicium cristallin ou tout autre substrat transparent. L'épaisseur du film varie de quelques nanomètres à quelques microns suivant la dilution du sol et la vitesse de centrifugation. Par exemple, un film photochromique d'épaisseur 0,65 μm a été obtenu par dépôt du sol non dilué par centrifugation à une vitesse de 3000 trs/min. La figure 6 caractérise le photochromisme de cette couche, il s'agit des spectres d'absorption UV/visible dans les états "coloré" et "décoloré". Les indices de réfraction à 785 nm, mesurés par la méthode de réflexion totale atténuée, à partir d'une couche déposée sur une lame de verre recouverte d'une couche d'or, sont respectivement de 1,533 pour le film décoloré et 1,573 pour le film coloré.

La deuxième couche est réalisée uniquement à partir de molécules de dithiényléthène 3, désignées à la figure 2, dans les conditions suivantes : Le dithiényléthène 3 est solubilisé dans du tétrahydrofurane à hauteur de $1,64 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Une goutte de cette solution est déposée sur un substrat de polycarbonate ou de silicium cristallin qu'on a préalablement débarrassé de sa couche d'oxyde par lavage à l'acide fluorhydrique. Par centrifugation à une vitesse de 1000 trs/min on obtient un film de 60 nm d'épaisseur. Ce film moléculaire amorphe est photochromique. Les indices de réfraction avant et après coloration ont été mesurés par ellipsométrie à modulation de phase. Les indices de réfraction du film à 800 et 1300 nm sont respectivement de 1,62 et 1,61 avant coloration et de 1,78 et 1,71 après coloration, soit des changements d'indice de réfraction de 0,16 à 800 nm et 0,10 à 1300 nm.

L'étape E consiste, par illumination en lumière polarisée, à générer et à caractériser une anisotropie optique dans le film photochromique de l'invention réalisé dans l'étape D, montrant son fonctionnement comme médium d'enregistrement tout optique.

Pour exemple, des expériences de photodécoloration en lumière visible polarisée linéairement ont été réalisées sur un film photochromique sol-gel, d'épaisseur 85 nm, déposé sur un substrat de verre et dont l'élaboration a été décrite dans l'exemple de l'étape D. Le montage expérimental est schématisé sur la figure 7. L'échantillon est initialement coloré par exposition à une radiation non polarisée UV ($\lambda_0 \approx 318$ nm) située dans la bande d'absorption de la forme non colorée des molécules photochromiques. Puis, il est éclairé en incidence quasi-normale ($\approx 15^\circ$) par le faisceau F1 d'intensité I_1 , polarisé linéairement (polariseur P1 perpendiculaire au plan d'incidence : polarisation TE), d'un laser à gaz HeNe de longueur d'onde ($\lambda_1 = 633$ nm) située dans la bande d'absorption visible de la forme colorée des molécules photochromiques.

Au cours du temps, les molécules qui absorbent la lumière λ_1 sont décolorées. Cette décoloration provoque un changement du coefficient d'absorption du matériau qui s'accompagne d'une variation de son indice de réfraction hors des bandes d'absorption (par exemple dans l'infra-rouge pour une lumière de longueur d'onde $\lambda_2 = 785$ nm). Les propriétés optiques d'une molécule individuelle étant fortement anisotropes, le temps caractéristique de décoloration de chaque molécule dépend de l'orientation de son axe d'anisotropie par rapport à la direction du champ électrique de la lumière. Ainsi, au cours du temps, le matériau initialement isotrope devient anisotrope puis, dans la limite des temps d'exposition très longs l'anisotropie disparaît. Cette anisotropie introduit deux effets optiques : un dichroïsme linéaire à λ_1 (et à λ_0) et une biréfringence linéaire à λ_2 .

La figure 8 montre la caractérisation de la cinétique de décoloration en lumière polarisée. Trois quantités sont mesurées en fonction du temps d'exposition : la transmission à λ_1 (graphe 1), le dichroïsme d'absorption à λ_1 (graphe 2) et la biréfringence à λ_2 (graphe 3).

- La transmission $I_{\parallel}(t) / I(t=\infty)$ (1) est mesurée sur le détecteur D1. La courbe théorique (trait pointillé) reproduit parfaitement la variation du signal expérimental. Deux quantités physiques sont utilisées comme paramètres ajustables : la concentration volumique du matériau en molécules photochromiques et un temps caractéristique τ de décoloration d'une molécule. Le temps caractéristique τ dépend de l'intensité incidente, de la probabilité d'absorption d'un photon par une molécule et du rendement quantique de décoloration. D'après la mesure du coefficient d'absorption d'une solution de molécule en concentration connue, on déduit simplement, d'une part, la concentration volumique du matériau en molécule $C = 5,5 \text{ mol.l}^{-1}$ à partir de la valeur initiale (à $t=0$) de l'absorption de l'échantillon à λ_1 et, d'autre part, le rendement quantique de décoloration $\rho = 3 \%$ à partir de la valeur de τ .

- Pour la mesure du dichroïsme la lame séparatrice L et le filtre neutre sont introduits alors que l'analyseur est supprimé. Le faisceau F'1 dont l'intensité I'_1 vaut 0,5 % de celle du faisceau F1 (la réflectivité de la lame séparatrice L est de 5 % et la transmission du filtre neutre est de 10 %) éclaire l'échantillon au travers d'un modulateur de polarisation M dont l'axe de biréfringence est orienté à 45° de la polarisation incidente et le déphasage est modulé entre 0 et π . Il en résulte une modulation de la polarisation du faisceau F'1 entre les directions parallèle et perpendiculaire à la polarisation incidente. Le dichroïsme linéaire induit à la traversée de l'échantillon transforme cette modulation de polarisation en une modulation $I'_{\parallel}(t) - I'_{\perp}(t)$ de l'intensité détectée sur le détecteur D2 à la fréquence de modulation. L'amplitude de cette modulation normalisée sur l'intensité maximale transmise

aux temps très longs $I'(\infty)$ est tracée sur le graphe 2. Cette quantité est mesurée via un amplificateur à détection synchrone. La valeur maximum du dichroïsme est atteinte rapidement et vaut 5 % pour une couche de seulement 85 nm d'épaisseur. Notons que, en moyenne, pendant cette expérience, l'échantillon reçoit à λ_1 une intensité dont la polarisation est perpendiculaire à "l'axe d'anisotropie" à hauteur de seulement 0,25 % de l'intensité I_1 utilisée pour décolorer. Ainsi les temps caractéristiques de décoloration suivant cette direction sont 400 fois plus longs : la décoloration parasite induite par le faisceau sonde du dichroïsme n'affecte donc que très peu sa mesure et seulement aux temps très longs. Dans les expériences présentées ici cette perturbation n'atteint que 10 % en fin de cinétique.

- Pour la mesure de la biréfringence la lame séparatrice L et le filtre neutre sont supprimés alors que l'analyseur est introduit. L'échantillon est éclairé en incidence normale par le faisceau F2 d'intensité I_2 d'une diode laser de longueur d'onde λ_2 . La polarisation de cette lumière est modulée entre les modes circulaire droit et circulaire gauche par le modulateur M. A la traversée de l'échantillon, la biréfringence induite par la décoloration simultanée en lumière polarisée de longueur d'onde λ_1 introduit une ellipticité différente pour les deux modes de polarisation. Cette modulation de l'ellipticité est transformée, par un analyseur linéaire orienté à 45° par rapport à l'axe de décoloration, en une modulation ΔI_2 de l'intensité collectée sur le détecteur D2. La variation en fonction du temps de ΔI_2 normalisée sur l'intensité incidente I_2 est tracée sur le graphe 3. Cette quantité atteint rapidement un maximum de 1%. Prenant en compte les valeurs des quantités physiques du système préalablement déterminées, la courbe théorique (trait pointillé) permet d'accéder à la valeur de l'anisotropie optique de la molécule (définie comme la différence entre la partie anisotrope et la partie isotrope de la probabilité d'absorption d'une molécule rapportée à la somme de ces deux quantités) : $A = 98,5 \%$. Notons que la biréfringence photo-induite est rémanente tant que l'échantillon n'est pas éclairé dans ses bandes d'absorption et même s'il est illuminé hors de ces bandes d'absorption (par exemple sous éclairage à λ_2 avec des densités de puissance de l'ordre de $1 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pendant plusieurs heures aucune diminution du signal de biréfringence n'a pu être détectée).

De ces résultats, il est possible d'extraire les caractéristiques du systèmes pour les applications à l'écriture-lecture d'information à haute densité. Dans les conditions de l'expérience décrite ici, il faut une densité de puissance (à la longueur d'onde λ_1) de $40 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pour écrire des informations binaires à 1 MHz. Pour lire l'information à 10 MHz avec un rapport signal sur bruit de 10, il faut une densité de puissance (à la longueur d'onde λ_2) de $2,5 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Ces caractéristiques peuvent être

considérablement améliorées par des méthodes d'optimisation du médium, par exemple en déposant simplement la couche mince du matériau photochromique sur une couche reflectrice et en travaillant en géométrie de réflexion. Notons que les performances de ce matériau relatives aux applications au stockage et à la lecture d'informations à haute densité sont conférées par l'obtention de propriétés essentielles :

- une anisotropie très élevée des molécules individuelles : $A = 98,5 \%$,
- une forte concentration volumique du matériau en molécules actives : $C = 5,5 \text{ mol.l}^{-1}$, induisant un taux d'absorption élevé et une grande différence d'indice hors des bandes d'absorption entre les états coloré et non coloré du matériau,
- l'irréversibilité thermique de la réaction photochimique,
- la stabilité orientationnelle des molécules liées à la matrice par liaisons covalentes.

L'étape F consiste à réaliser, à partir de la couche élaborée dans l'étape D, des dispositifs réversibles "tout-optique" tels que des réseaux de diffraction ou des guides d'onde. Quelques uns de ces dispositifs sont représentés figure 9 : des réseaux de diffraction (1), la partie en Y (2) et la partie centrale (3) d'un coupleur (3), le détail d'un interféromètre de Mach-Zehnder (4). Ils ont été réalisés sur des films colorés par illumination par une lampe UV à 312 nm, par masquage, puis insolation dans le visible par une lampe tungstène. Des mesures d'efficacité de diffraction effectuées sur le réseau de 10 μm (1) ont confirmé une variation d'indice de $4 \cdot 10^{-2}$ entre les deux états de la couche photochromique préparée selon la technique décrite dans le premier exemple de l'étape D.

REVENDEICATIONS

1. Matériau photochromique dans lequel on peut induire par la lumière une variation stable, c'est-à-dire rémanente en l'absence d'éclairement dans les bandes d'absorption dudit matériau photochromique, d'indice de réfraction et/ou de biréfringence en dehors des bandes d'absorption dudit matériau photochromique, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une matrice solide et de molécules photochromiques optiquement anisotropes liées au moins partiellement au solide par liaison covalente, ou uniquement constitué de molécules photochromiques.
2. Matériau photochromique dans lequel on peut induire par la lumière une variation stable, c'est-à-dire rémanente en l'absence d'éclairement dans les bandes d'absorption dudit matériau photochromique, d'indice de réfraction et/ou de biréfringence dans l'infra-rouge, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une matrice solide et de molécules photochromiques optiquement anisotropes liées au moins partiellement au solide par liaison covalente, ou uniquement constitué de molécules photochromiques.
3. Matériau selon la revendication 1 dans lequel la variation stable d'indice de réfraction est induite dans la lumière visible.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les molécules ont un photochromisme thermiquement irréversible, notamment choisies dans la série des dithiényléthènes et/ou des fulgides.
5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes pour lequel la variation d'indice est supérieure à 10^{-3} .
6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que tout ou partie des molécules photochromiques sont greffées comme groupe pendant sur la matrice solide.
7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que tout ou partie des molécules photochromiques sont greffées par plusieurs liens covalents à la matrice solide.
8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la matrice est obtenue par polymérisation organique.
9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la matrice est obtenue par polymérisation d'au moins un monomère organique portant une molécule photochromique.
10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la matrice solide est obtenue par polymérisation sol-gel d'au moins un précurseur organo-minéral, notamment organo-silicié tel qu'un alkoxyde.
11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la matrice solide est obtenue par polymérisation sol-gel d'au moins un précurseur

organo-minéral portant une molécule photochromique.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la matrice solide est obtenue par copolymérisation d'au moins un précurseur organo-minéral du type organosilicié et d'un monomère organique, l'un au moins portant une
- 5 molécule photochromique.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est sous forme d'une couche mince d'une épaisseur de 10 nm à 50 μ m.

14. Système "tout optique" d'enregistrement et de lecture d'information comportant au moins une couche du matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes et
- 10 fonctionnant sur le principe suivant : • initialisation du médium par photo-coloration UV du matériau, • écriture d'informations par décoloration sélective en lumière polarisée linéairement dans la bande d'absorption visible, • lecture dans la bande de transparence infra-rouge par mesure de la variation de polarisation résultant de la biréfringence photo-induite, • effacement par photo-coloration UV.

- 15 15. Système "tout optique" d'enregistrement et de lecture d'information selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il est disposé sur un substrat rigide transparent.

16. Système "tout optique" d'enregistrement et de lecture d'information selon la revendication 14 ou 15 pour lequel une couche métallique réfléchissante est déposée sur le
- 20 matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et pour lequel les mesures selon la revendication 14 sont réalisées en géométrie de réflexion.

17. Dispositifs réversibles "tout-optique" tels que des réseaux de diffraction ou des guides d'onde (éventuellement biréfringent) réalisés par masquage puis insolation UV/visible en lumière polarisée ou non, comportant au moins une couche du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

- 25 18. Dispositifs en optique ophtalmiques, en particulier dans des réseaux diffractifs comportant au moins une couche du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

19. Article d'optique comportant un gradient d'indice de réfraction utilitaire inscrit dans un matériau tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

- 30 20. Lentille ophtalmique photochromique caractérisé en ce qu'elle comprend un matériau photochromique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

21. Lentille ophtalmique selon la revendication 20 caractérisé en ce que ledit matériau photochromique est incorporé dans la masse de la lentille.

- 35 22. Lentille ophtalmique selon la revendication 20 caractérisé en ce que ledit matériau photochromique est présent sous forme de couche déposée à la surface de la lentille.

23. Article ou lentille ophtalmique selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisé en ce que cet article ou cette lentille est un verre de lunette.

- 15 -

24. Article ou lentille ophtalmique selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisé en ce que cet article ou cette lentille est une lentille de contact.

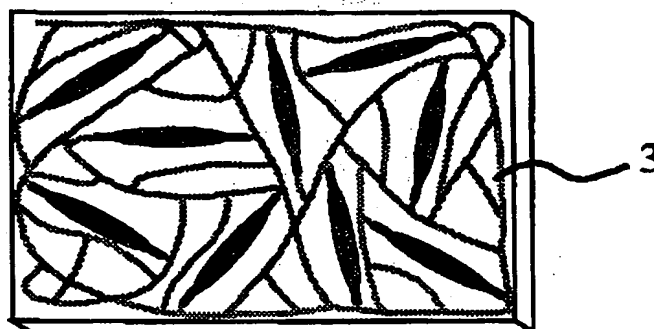
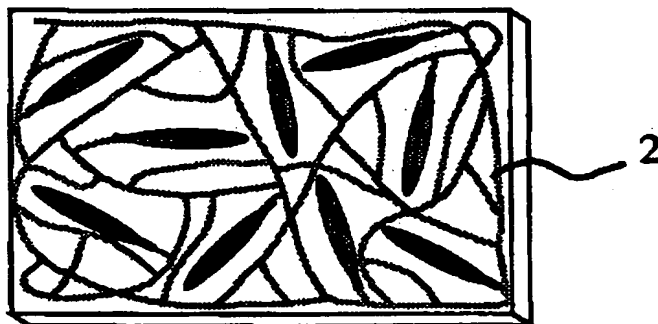
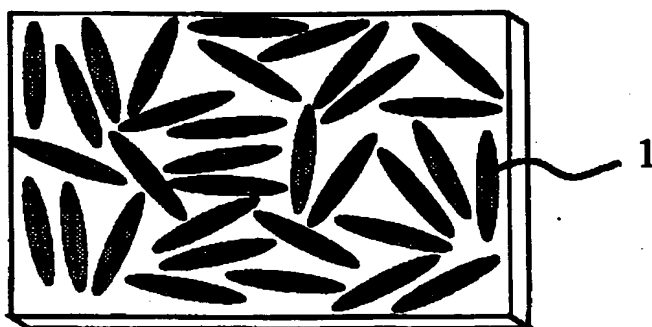
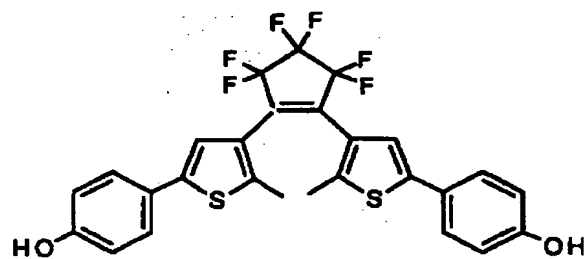
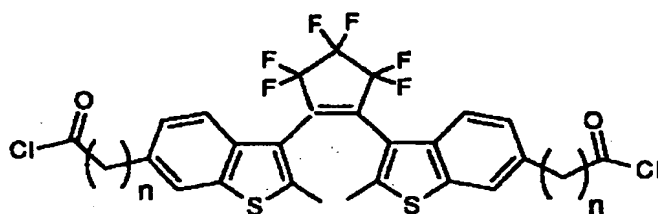


FIG. 1

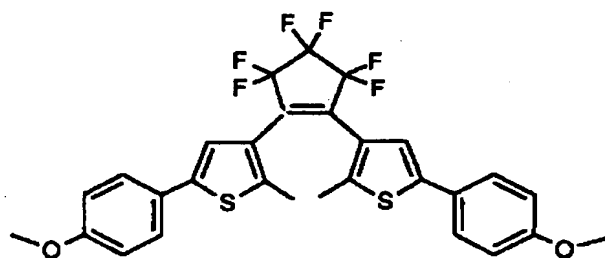
2 / 9



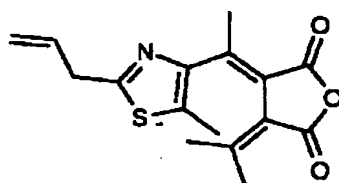
Dithiényléthène 1



Dithiényléthène 2



Dithiényléthène 3



Fulgide

FIG. 2

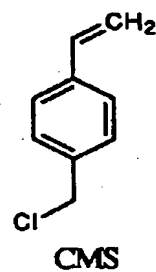
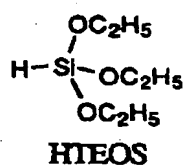
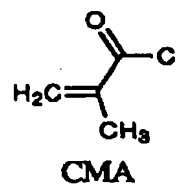
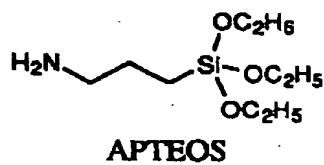
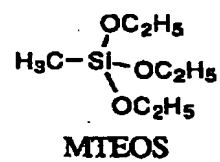
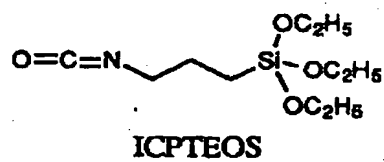
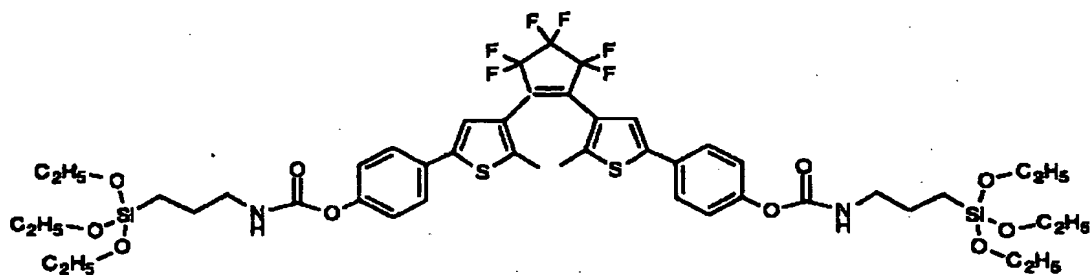
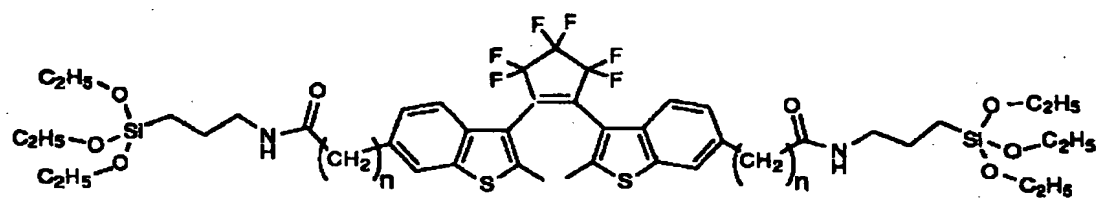


FIG. 3

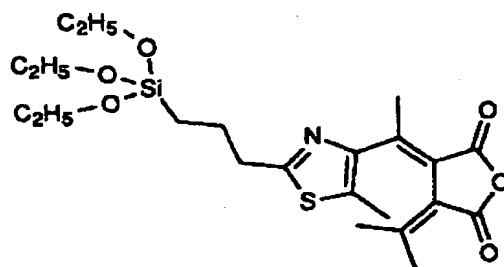
4 / 9



DTE1Si

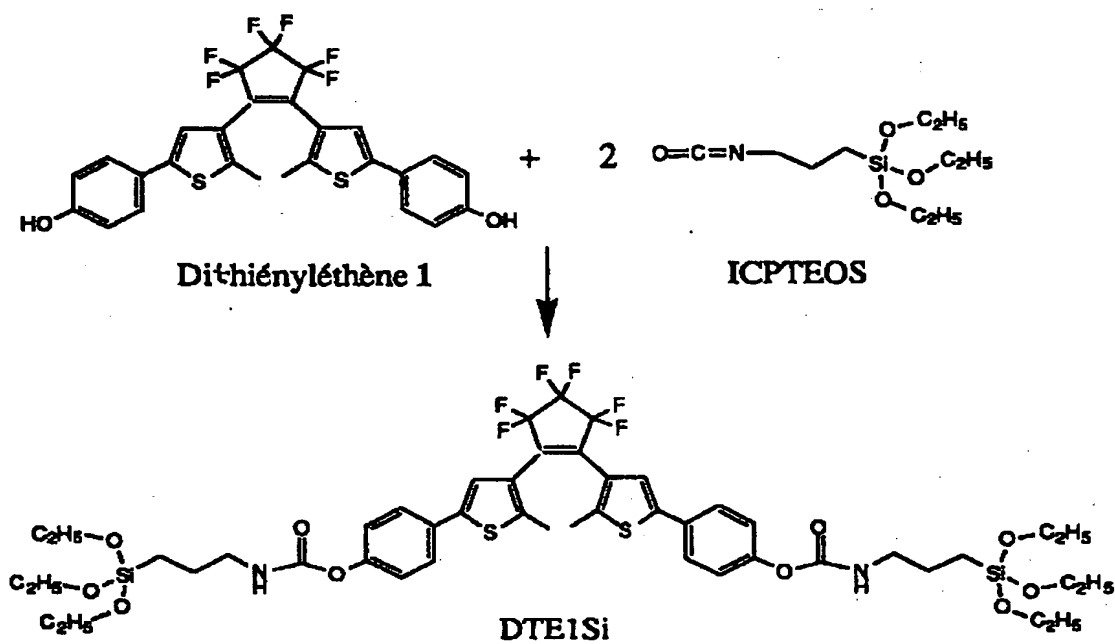


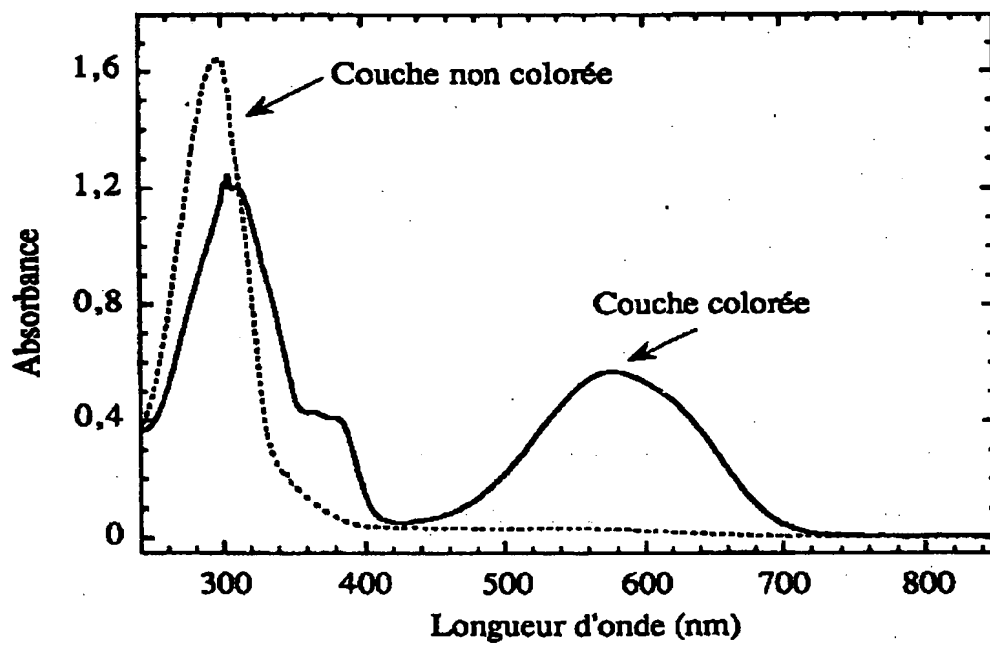
DTE2Si



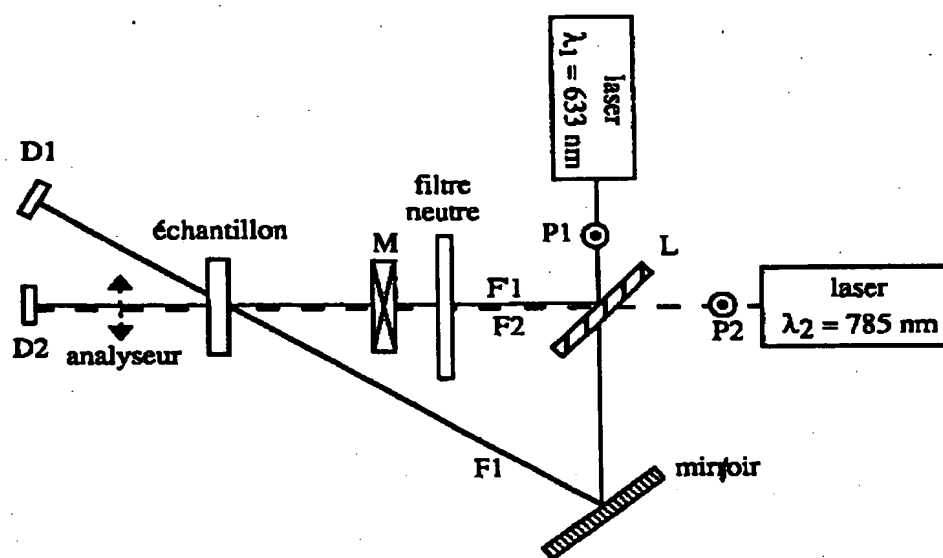
Fulgide-Si

FIG. 4

FIG. 5

**FIG. 6**

7/9

FIG.7

8 / 9

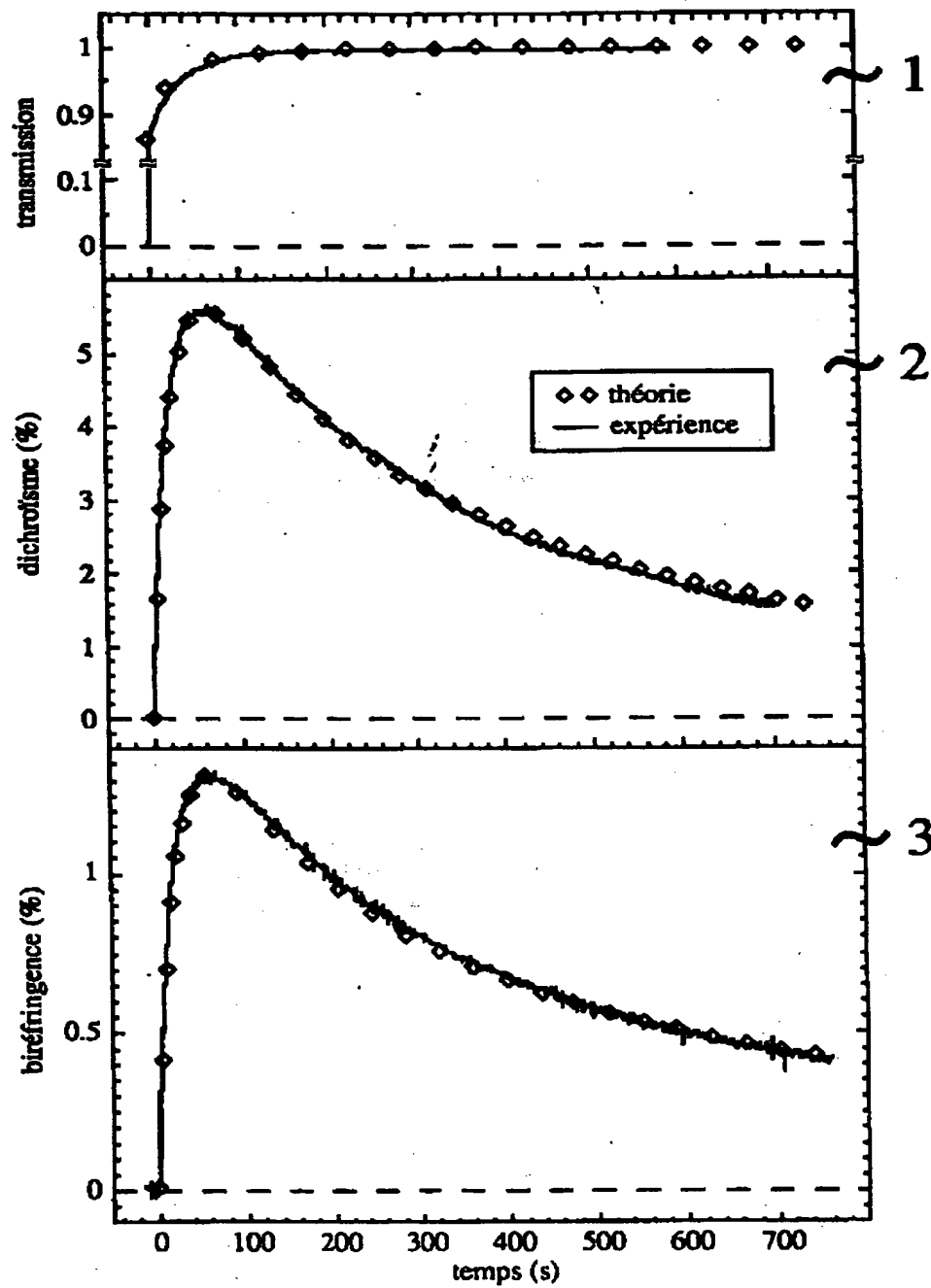


FIG.8

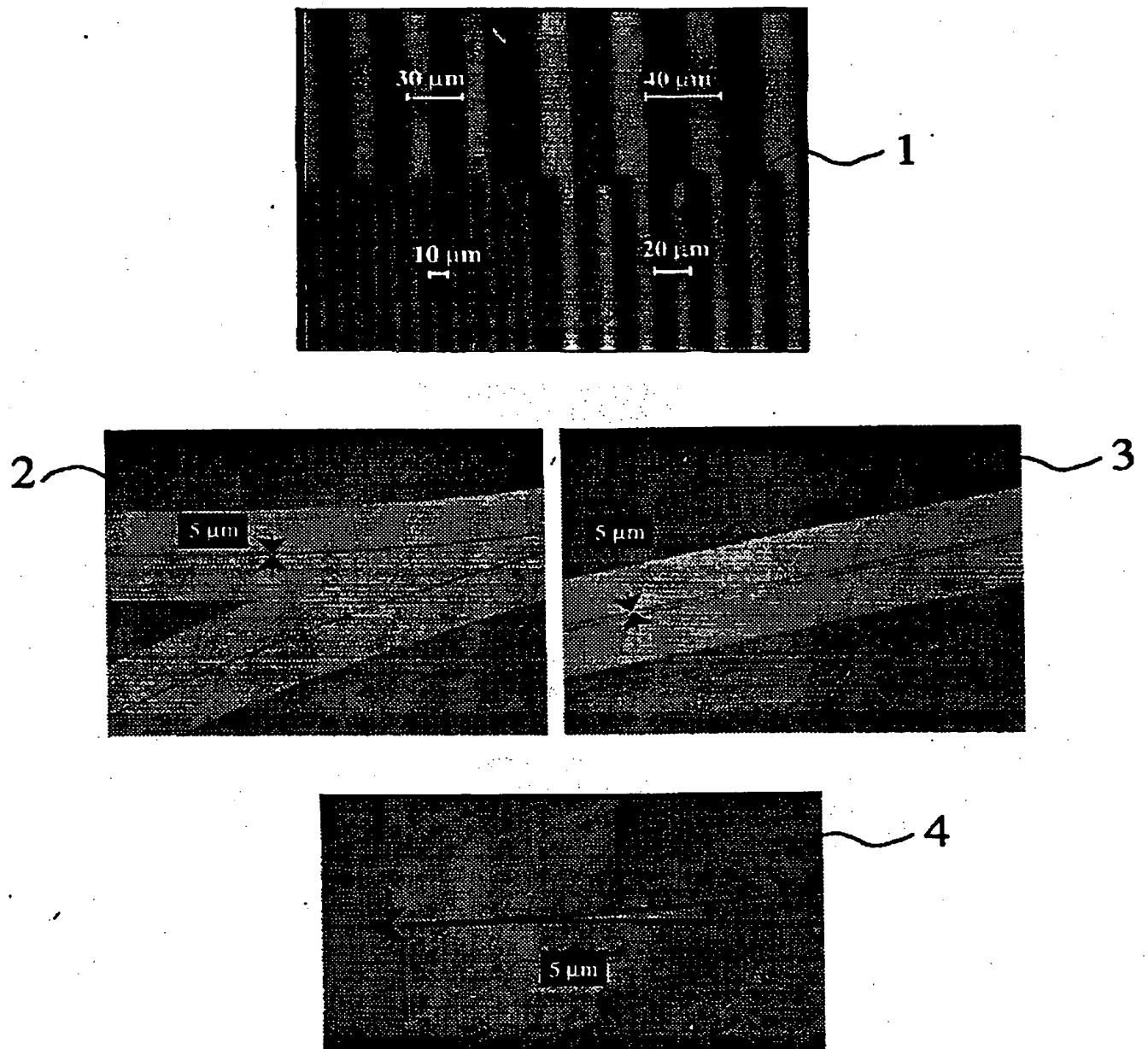


FIG. 9

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2774998

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 555875
FR 9802123

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	JP 01 034983 A (YAMAHA) 6 février 1989	1-7, 13-24
Y	* page 1, colonne de gauche, ligne 5 - colonne de droite, ligne 5 * * page 4, colonne de gauche, ligne 25 - ligne 32 *	8-12
X	US 5 296 607 A (TOMODA ET AL.) 22 mars 1994	1-7, 13-24
Y	* colonne 2, ligne 13 - ligne 43 * * colonne 3, ligne 1 - ligne 5 * * colonne 4, ligne 43 - ligne 62 *	8-12
X	WO 95 07275 A (CIBA-GEIGY) 16 mars 1995	1-7, 13-24
Y	* page 26; exemples 196-198 * * page 47, ligne 8 - page 48, ligne 6; revendications 1,20 *	8-12
Y	WO 94 25406 A (ESSILOR) 10 novembre 1994 * page 5, ligne 5 - ligne 24 * * page 8, ligne 9 - ligne 20; revendications 1,2,22-25 *	8-12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		G03C G11B
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
16 septembre 1998		Magrizos, S
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou antérie-priorité technologique générale O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1500 02.02 (P04C19)

BEST AVAILABLE COPY